

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 465819

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 20.02.73 (21) 1886351/23-04

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 30.06.78. Бюллетень № 24

(45) Дата опубликования описания 27.06.78

(51) М. Кл.² В 01J 11/84

(53) УДК 66.097.3
(088.8)

(72) Авторы

изобретения Е. Е. Вермель, С. Г. Артамонова, Т. Ф. Пчелинцева, Д. В. Иванюков,
В. А. Захаров, В. В. Америк, Ю. И. Ермаков и О. М. Звягин

(71) Заявители

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа
Сибирского отделения АН СССР, Московский нефтеперерабатывающий
завод и Отдел катализаторов Института «ИРЕА»

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

1

Изобретение относится к способу получения катализатора на основе треххлористого титана для полимеризации пропилена.

Известен способ получения катализатора для стереоспецифической полимеризации пропилена путем пропитки порошкообразного полимерного носителя последовательно четыреххлористым титаном и алюминийорганическим соединением при температуре ниже 0°C и отсутствии углеводородного растворителя с последующей температурной обработкой.

С целью повышения активности и стереоспецифичности катализатора предлагается способ, заключающийся в том, что носитель пропитывают жидким комплексным соединением состава: $TiCl_n \cdot AlR_mCl_{3-m}$, где $n \leq 4$; $m \leq 3$; R — углеводородный радикал, предварительно полученным при взаимодействии $TiCl_4$ с AlR_mCl_{3-m} при температуре ниже 0°C и отсутствии углеводородного растворителя. Предпочтительно в качестве носителя использовать порошкообразный пористый полиэтилен с размером частиц $\leq 0,25$ мм, объемом пор $\geq 0,5$ см³/г и поверхностью ≥ 2 м²/г.

Получение катализатора включает следующие стадии.

1. Получение жидкого окрашенного комплексного соединения общей формулы $TiCl_n \cdot AlR_mCl_{3-m}$ ($n \leq 4$; $m \leq 3$, R — углеводородный радикал) при взаимодействии четырех-

2

хлористого титана и алюминийорганического соединения. Приготовление этого комплекса проводят при температурах ниже 0°C в отсутствии углеводородных растворителей. В качестве алюминийорганического соединения можно использовать любые соединения состава AlR_mCl_{3-m} . Наиболее предпочтительными являются триэтилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, сесквиалюминийхлорид, моноэтилалюминийдихлорид. Максимально допустимая температура приготовления комплекса $TiCl_n \cdot AlR_mCl_{3-m}$ зависит от природы алюминийорганического соединения. Например, для $(C_2H_5)_3Al$ она равна -60°C, а для $C_2H_5AlCl_2$ от -10 до -20°C. При получении комплекса соотношение реагентов должно быть близко стехиометрическому ($Ti/R = 0,6-1,4$). Избыток как $TiCl_4$, так и алюминийорганического соединения приводит к образованию менее активного и стереоспецифичного катализатора.

Комплексное соединение отличается по своим свойствам от исходных веществ и их смеси цветом, температурой плавления; оно устойчиво только при низких температурах; с повышением температуры оно разлагается с образованием треххлористого титана.

2. Подготовка порошкообразного полимерного носителя, которая заключается в его высушивании при температуре ниже температу-

ры плавления в вакууме или токе сухого инертного газа.

3. Нанесение жидкого окрашенного комплексного соединения $TiCl_n \cdot AlR_mCl_{3-m}$, полученного на стадии 1 на порошкообразный полимерный носитель. Нанесение проводится при температурах ниже $0^\circ C$ (при температуре получения комплекса, см. стадию 1) и отсутствии углеводородного разбавителя пропиткой носителя жидким комплексом при интенсивном перемешивании. Количество наносимого комплекса не должно превышать влагоемкость носителя, чтобы смесь сохраняла порошкообразный характер и легко перемешивалась.

4. Формирование кристаллического треххлористого титана на поверхности носителя температурной обработкой полученного при нанесении твердого продукта. Этот продукт выдерживают при температуре нанесения и перемешивании в течение 2—10 ч, затем нагревают до комнатной температуры. С повышением температуры до комнатной комплекс на поверхности носителя начинает разлагаться с выделением газообразных продуктов и образованием твердого осадка — фиолетового кристаллического треххлористого титана на поверхности носителя. Полученный катализатор прогревают затем в вакууме или токе осушенного инертного газа при температуре не выше температуры плавления носителя ($120^\circ C$ в случае полиэтилена). Катализатор содержит 3—10% Ti в соединении состава $TiCl_3 \cdot KAlCl_3$ ($K=0,3-0,6$).

Предлагаемый способ приготовления катализатора нанесением жидкого комплексного соединения $TiCl_n \cdot AlR_mCl_{3-m}$ на порошкообразный носитель позволяет с хорошей воспроизводимостью получать катализатор, содержащий фиолетовую модификацию $TiCl_3$, имеющую высокую активность, стереоспецифичность при полимеризации пропилена. При этом используемый носитель не влияет на свойства получаемого полипропилена. Активность нанесенных титановых катализаторов, полученных по предлагаемому способу в расчете на единицу веса титана, значительно возрастает по сравнению с активностью обычного треххлористого титана и позволяет исключить стадию «сухого» размола катализатора. Стереорегулярность полипропилена, полученного на предлагаемых нанесенных катализаторах, очень высока.

Полимеризация пропилена в присутствии предлагаемых катализаторов может быть проведена в углеводородном растворителе, в жидком пропилене или в газовой фазе при температурах $70-120^\circ C$ при добавлении свободного алюминийорганического соединения AlR_mX_{3-m} (где $m=0,3$; X—галоген); при этом предпочтительно использовать диэтилалюминийхлорид.

Пример 1. В колбе на 150 мл, предварительно заполненной «сухим» аргонном и охлажденной до $-40^\circ C$, готовят комплексное соединение сливанием 100%-ных растворов $TiCl_4$ (0,6 мл) и $(C_2H_5)_2AlCl$ (0,42 мл). К полученному соединению $TiCl_4 \cdot n(C_2H_5)_2AlCl$ быстро всыпают предварительно высушенный при $100^\circ C$ в вакууме в течение 5 ч и охлажденный до $-40^\circ C$ полиэтилен (зернением $\leq 0,1$ мм) в количестве 3 г. Аргон откачивают, и содержимое колбы при периодическом встряхивании выдерживают 5 ч при температуре от $-40^\circ C$ до $-30^\circ C$. Затем температуру поднимают до комнатной, подключают вакуум и продукт нагревают в течение 5 ч при $100^\circ C$. Полученный катализатор имеет фиолетово-красный цвет и содержит 6,2% Ti. Результаты испытаний представлены в таблице.

Пример 2. Катализатор готовят, как описано в примере 1; количество наносимого комплексного соединения уменьшено вдвое.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Пример 3. Катализатор готовят, как описано в примере 1, в качестве носителя используют полиэтилен зернением $\geq 0,25$ мм.

Пример 4. Катализатор готовят, как описано в примере 1, в качестве носителя используют полиэтилен зернением $\geq 0,1$ мм с малым объемом пор ($\leq 0,15$ см³/г) и низкой удельной поверхностью ($1,2$ м²/г). Результаты испытаний представлены в таблице.

Пример 5. К оттренированному при $100^\circ C$ носителю (пример 1) при комнатной температуре вводят $TiCl_4$, выдерживают при периодическом встряхивании 1 ч и охлаждают до $-40^\circ C$. Затем в реактор вводят $(C_2H_5)_2AlCl$ и содержимое реактора при периодическом встряхивании выдерживают 5 ч при температуре от -40 до $-30^\circ C$. Количество реагентов и последующая тренировка катализатора такие, как описано в примере 1.

Полученные катализаторы испытывают в процессе полимеризации пропилена. Полимеризация проводится в среде бензина при $70^\circ C$, давлении пропилена 3 атм, с $(C_2H_5)_2AlCl$ как катализатором, при соотношении $Al:Ti=2$. Время полимеризации 1—1,5 ч. Изотактичность полипропилена определяют по доле фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане.

Результаты, представленные в таблице, показывают, что нанесенные катализаторы, приготовленные по предлагаемой методике (примеры 1—3), имеют гораздо более высокую активность и стереоспецифичность, чем катализатор, приготовленный раздельным нанесением компонентов (примеры 5—6). Изотактичность полипропилена, полученного на предлагаемых катализаторах, очень высока ($\sim 97\%$).

Сравнение активности катализаторов в процессе полимеризации пропилена

№ примера	Носитель полиэтилен		Содержание Ti в катали- заторе, вес. %	Средняя скорость полимеризации		Изотактич- ность, %
	$S_{уд}$ M^2/g	$V_{пор}$ $см^3/g$		$z \cdot PPP$	$z \cdot PPP$	
				$z \cdot Ti \cdot чн$	$z \cdot Ti \cdot чн \cdot атм$	
1	6,2	0,60	6,2	520	173	97,1
2	—	—	3,4	400	133	96,8
3	5,4	0,85	6,4	450	150	97,4
4	1,2	0,15	6,3	240	80	—
5	6,2	0,6	6,9	330	110	—
6*	—	—	4,3	—	76	71,3
7**	—	—	24	450	150	97,0

* Данные взяты для катализатора, полученного известным способом. Катализатор получен разделным нанесением $TiCl_4$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ на полиэтилен при $-35^\circ C$. Полимеризация проводилась при $60^\circ C$ и давлении водорода 0,7 атм.

** Образец промышленного катализатора $TiCl_3 \cdot 0,3AlCl_3$, активированного размолом.

Формула изобретения

1. Способ получения катализатора для стереоспецифической полимеризации пропилена путем пропитки порошкообразного полимерного носителя активными компонентами при температуре ниже $0^\circ C$ и отсутствии углеводородного растворителя с последующей температурной обработкой, отличающийся тем, что, с целью повышения активности и стереоспецифичности катализатора, носитель пропи-

тывают жидким комплексным соединением состава: $TiCl_n \cdot AlR_mCl_{3-m}$, где $n \leq 4$, $m \leq 3$, R — углеводородный радикал, предварительно полученным при взаимодействии $TiCl_4$ с AlR_mCl_{3-m} при температуре ниже $0^\circ C$ и отсутствии углеводородного растворителя.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве носителя используют порошкообразный пористый полиэтилен с размером частиц $\leq 0,25$ мм, объемом пор $\geq 0,5$ $см^3/г$ и поверхностью ≥ 2 $м^2/г$.

Составитель В. Теплякова

Редактор П. Горькова

Техред Н. Рыбкина

Корректоры: А. Степанова
и Л. Котова

Заказ 1022/6

Изд. № 485

Тираж 964

Подписное

НПО Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2

USSR

**SPECIFICATION OF INVENTION
TO INVENTOR'S CERTIFICATE**

(11) 465819

(22) Filed 20 February 1973 (21) 1886351/23-04 (51) IPC² B01J11/84

USSR State Committee
on inventions and discoveries

(43) Published 30 June 1978. Bulletin No. 24

(53) UDC 66.097.3

(45) Publication date of specification 27 June 1978

(088.8)

(72) Inventors

E.E. Vermel, S.G. Artamonova, T.F. Pchelintseva,
D.V. Ivanyukov, V.A. Zakharov, V.V. Amerik,
Yu.I. Ermakov, O.M. Zvyagin

(71) Applicants

Inst Kataliza SO AN SSSR (SU); MO Neftepererabatyvayushchij
Zavod and Otdel Katalizatorov Institute "IREA"

**(54) METHOD OF OBTAINING CATALYST
FOR STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF PROPYLENE**

The invention relates to a method of obtaining a catalyst on the base of titanium trichloride for the polymerization of propylene.

A method is known for obtaining a catalyst for stereospecific polymerization of propylene by impregnating a powder-like polymeric carrier sequentially with titanium tetrachloride and an organoaluminum compound at a temperature below 0°C and in the absence of a hydrocarbon solvent with subsequent temperature processing.

In order to enhance the activity and stereospecificity of a catalyst, a method is proposed that consists in that a carrier is impregnated with a liquid complex compound of the makeup: $\text{TiCl}_n \cdot \text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$, wherein $n \leq 4$; $m \leq 3$; R is a hydrocarbon radical preliminarily obtained upon the interaction of TiCl_4 with $\text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$ at a temperature below 0°C and in the absence of a hydrocarbon solvent. It is preferable that powder-like porous polyethylene with a particle size of ≤ 0.25 mm, a volume of the pores ≥ 0.5 cm³/g and a surface ≥ 2 m²/g, be used as the carrier.

The obtainment of a catalyst includes the following steps.

1. Obtainment of a liquid colored complex compound of the general formula $\text{TiCl}_n \cdot \text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$ ($n \leq 4$; $m \leq 3$, R is a hydrocarbon radical) upon interaction of titanium tetrachloride and an organoaluminum compound. The preparation of this complex is carried out at

temperatures below 0°C in the absence of hydrocarbon solvents. Any compounds of the makeup $\text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$ may be used as the organoaluminum compound. The most preferable are triethylaluminum, sesquialkyl aluminum chloride, monoethylaluminodichloride. The maximum permissible temperature for preparation of the complex $\text{TiCl}_n \cdot \text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$ depends on the nature of the organoaluminum compound. For example, for $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ it is -60°C , while for $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ it is from -10 to -20°C . When the complex is obtained, the ratio of the reagents should be close to the stoichiometric ($\text{Ti/R} = 0.6 - 1.4$). An excess of either TiCl_4 or the organoaluminum compound results in the formation of a less active and stereospecific catalyst.

The complex compound is distinctive as regards its properties from the initial substances and their mixture by the color, melting point; it is stable only at low temperatures; when the temperature increases it decomposes with the formation of titanium trichloride.

2. Preparation of a powder-like polymeric carrier, which consists of drying it at a temperature below the melting point in a vacuum or flow of dry inert gas.

3. Application of a liquid colored complex compound $\text{TiCl}_n \cdot \text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$, obtained in step 1, onto the powder-like polymeric carrier. The application is carried out at temperatures below 0°C (at the temperature of obtaining the complex, see step 1) and in the absence of a hydrocarbon diluent by impregnating the carrier with the liquid complex while intensively stirring. The amount of the applied complex should not exceed the moisture capacity of the carrier so that the mixture would retain the powder-like character and be easily stirred.

4. Formation of crystalline titanium trichloride on the surface of the carrier by temperature treatment of the solid product obtained by the application. This product is held at the application and stirring temperature during 2 – 10 hours, then is heated to room temperature. As the temperature increases to room temperature, the complex on the surface of the carrier begins to decompose with the release of gaseous products and the formation of a solid residue – violet crystalline titanium trichloride on the surface of the carrier. The obtained catalyst is then heated in a vacuum or flow of dried inert gas at a temperature that is not above the melting point of the carrier (120°C in the case of polyethylene). The catalyst comprises 3 – 10% of Ti in a compound of the makeup $\text{TiCl}_3 \cdot \text{KAlCl}_3$ ($\text{K} = 0.3 - 0.6$).

The proposed method of obtaining a catalyst by application of a liquid complex compound $\text{TiCl}_n \cdot \text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$ onto a powder-like carrier makes it possible with good reproducibility to obtain a catalyst comprising a violet modification of TiCl_3 , having high activity, stereospecificity with polymerization of propylene. Wherein, the used carrier does not affect the properties of the obtained polypropylene. The activity of the applied titanium catalysts obtained in accordance with the proposed method as calculated in respect to a unit of weight of the titanium significantly increases as compared with the activity of ordinary titanium

trichloride and makes it possible to eliminate the step of "dry" grinding the catalyst. The stereoregularity of the polypropylene obtained on the proposed applied catalysts is very high.

Polymerization of propylene in the presence of the proposed catalysts may be carried out in a hydrocarbon solvent, in liquid propylene or in a gaseous phase at temperatures of 70 – 120°C when the free organoaluminum compound $\text{AlR}_m\text{X}_{3-m}$ (where $m = 0.3$; X – halogen); wherein it is preferable to use diethylaluminum chloride.

Example 1. In a 150 ml bulb, preliminarily filled with "dry" argon and cooled to -40°C , a complex compound is obtained by pouring 100% solutions of TiCl_4 (0.6 ml) and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (0.42 ml). Polyethylene (with a grain size ≤ 0.1 mm) in an amount of 3 g, preliminarily dried at 100°C in vacuum for 5 hours and cooled to -40°C is rapidly poured into the obtained compound $\text{TiCl}_4 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Argon is pumped out, and the content of the bulb with periodic shaking is held for 5 hours at a temperature of from -40°C to -30°C . Then the temperature is raised to room temperature, the vacuum is connected and the product is heated for 5 hours at 100°C . The obtained catalyst has a violet-red color and comprises 6.2% Ti. The results of the tests are presented in the Table.

Example 2. The catalyst is prepared as described in Example 1; the amount of the applied complex compound is reduced by half.

The results of the tests are presented in the Table.

Example 3. The catalyst is prepared as described in Example 1, polyethylene with a grain size ≥ 0.25 mm is used as the carrier.

Example 4. The catalyst is prepared as described in Example 1, polyethylene with a grain size ≥ 0.1 mm with a small volume of the pores (≤ 0.15 cm³/g) and low specific surface (1.2 m²/g) is used as the carrier. The results of the tests are presented in the Table.

Example 5. TiCl_4 is added to the treated at 100°C carrier (Example 1) at room temperature, held while being periodically shaken for 1 hour and cooled to -40°C . Then $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ is entered into the reactor and the content of the reactor is held for 5 hours at a temperature of from -40 to -30°C while being periodically shaken. The quantity of the reagents and subsequent treatment of the catalyst are such as described in Example 1.

The obtained catalysts are tested in the process of polymerization of propylene. Polymerization is carried out in a benzene medium at 70°C , the pressure of the propylene 3 atm, with $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ as a catalyst, with the ratio Al : Ti = 2. The time of polymerization is 1 – 1.5 hours. The isotacticity of polypropylene is determined by the portion of the fraction which is not dissolved in boiling *n*-heptane.

The results presented in the Table show that the applied catalysts, prepared according to the proposed method (Examples 1 – 3), have significantly higher activity and stereospecificity than the catalyst prepared by separately applied components (Examples 5 – 6). The isotacticity of the polypropylene obtained with the proposed catalysts is very high (~ 97%).

Comparison of the activity of catalysts in the process of polymerization of propylene

Example No.	Polyethylene carrier		Content of Ti in catalyst, wt. %	Average speed of polymerization		Isotacticity, %
	$S_{\text{specific}}, \text{M}^2/\text{g}$	$V_{\text{pore}}, \text{cm}^3/\text{g}$		$\frac{\text{g PP}}{\text{g Ti} \cdot \text{h}}$	$\frac{\text{g PP}}{\text{g Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}}$	
1	6.2	0.60	6.2	520	173	97.1
2	-	-	3.4	400	133	96.8
3	5.4	0.85	6.4	450	150	97.4
4	1.2	0.15	6.3	240	80	-
5	6.2	0.6	6.9	330	110	-
6*	-	-	4.3	-	76	71.3
7**	-	-	24	450	150	97.0

* Data for a catalyst obtained by a known method. The catalyst is obtained by the separate application of TiCl_4 and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ on polyethylene at -35°C . Polymerization was carried out at 60°C and hydrogen pressure of 0.7 atm.

** Sample of industrial catalyst $\text{TiCl}_3 \cdot 0.3\text{AlCl}_3$ activated by grinding.

Set of Claims

1. A method of obtaining a catalyst for stereospecific polymerization of propylene by impregnating a powder-like polymeric carrier with active components at a temperature below 0°C and in the absence of a hydrocarbon solvent with subsequent temperature treatment, characterized in that in order to enhance the activity and stereospecificity of the catalyst, the carrier is impregnated with a liquid complex compound of the makeup: $\text{TiCl}_n \cdot \text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$, where $n \leq 4$, $m \leq 3$, R is a hydrocarbon radical, the compound preliminarily obtained by interaction of TiCl_4 with $\text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$ at a temperature less than 0°C and in the absence of a hydrocarbon solvent.

2. The method according to claim 1, characterized in that powder-like porous polyethylene with a particle size $\leq 0.25 \text{ mm}$, volume of the pores $\geq 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ and with a surface $\geq 2 \text{ m}^2/\text{g}$ is used as the carrier.